

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



PCT INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

A61K 7/06

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 93/10748

A1

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

10. Juni 1993 (10.06.93)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP92/02633

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. November 1992 (16.11.92)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

(30) Prioritätsdaten:

P 41 38 630.2

25. November 1991 (25.11.91) DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-5657 Haan (DE). STUHRMANN, Dagmar [DE/US]; EPS - D 292, P.O. Box 02-5548, Miami, FL 33102 (US). PONSATI OBIOLS, Oriol [ES/ES]; Dos de Mayo, 260 491a, E-08025 Barcelona (ES). PRAT QUERALT, Esther [ES/ ES]; Guillerias, 18, E-08328 Alella (ES).

(54) Title: HAIR-CARE AGENT

(54) Bezeichnung: SAURE HAARPFLEGEMITTEL

(57) Abstract

Described are acidic hair-care agents containing quaternary fatty-acid trialkanolamine ester salts of the formula (I), in which RICO is a straight-chain or branched-chain aliphatic acyl group with 6 to 22 carbon atoms and 0 or 1 double bond; [Z] is an ethylene, propylene or isopropylene group; and X is chloride, bromide, sulphate, methosulphate or phosphate. Such agents improve hair combability, have anti-static properties, are easy to rinse out, impart an agreeable feel and have very little polluting action.

(57) Zusammenfassung

Saure Haarpflegemittel enthaltend quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze der Formel (I), in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung, [Z] für eine Ethylen-, Propylen- oder Isopropylen-Gruppe und X für Chlorid, Bromid, Sulfat, Methosulfat oder Phosphat steht, zeichnen sich durch kämmbarkeitsverbessernde und antistatische Eigenschaften, leichte Ausspülbarkeit, guten Griff sowie ausgezeichnete ökotoxikologische Verträglichkeit aus.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

				MR	Mauritanien
AT	Österreich	co	Frankreich	MW	Malawi
AU	Australien	FR		NL	Niederlande
BB	Barbados	GA	Gabon	NO	Norwegen
8E	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	PL	Polen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PT	Portugal
BJ	Benîn	HU	Ungarn	RO	Rumānien
BR	Brasilien	ΙE	Irland		Russische Föderation
ÇA	Kanada	ΙT	Italien .	RU	
ČF	Zentrale Afrikanische Republik	JР	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	КP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
	Schweiz	. KR	Republik Korca	SK	Slowakischen Republik
CH		KZ.	Kasachstan	SN	Senegal
. CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	รบ	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
cs	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Tago
cz	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraîne
DE	Deutschland		Madagaskar	บร	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dānemark	MG		VN	Vietnam
ES	Spanien	MI.	Mali	,	
FI	Finaland	MN	Mongolci		

Saure Haarpflegemittel

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft saure Haarpflegemittel enthaltend quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze sowie deren Verwendung zur Herstellung von Haarspülungen, Haarpflegemulsionen, Haarkuren, Aerosolschäumen und Fönlotionen.

Stand der Technik

Schädigungen der Haarstruktur sind die Folge häufigen Bleichens, Dauerwellens, Färbens, starker UV-Belastung, Waschens der Haare mit entfettenden Tensiden sowie das Ergebnis einer normalen Alterung. Das Haar wird spröde und verliert seinen Glanz. Des weiteren findet beim Kämmen des Haares eine elektrostatische Aufladung statt, während die aufgerauhte Haaroberfläche Anlaß zu Verfilzungen und Verknotungen des Haares gibt und auf diese Weise das Kämmen erschwert. Haarpflegemittel mit einer kämmbarkeitsverbessernden Wirkung haben daher erhebliche Bedeutung auf dem Kosmetikmarkt erlangt. Derartige Mittel können beispielsweise in Form einer Spülung, eines Aerosol-Schaums oder auch in Form von Emulsionen (Creme-Rinses) nach der Haarwäsche im noch nassen Haar

verteilt und entweder nach einigen Minuten Einwirkungszeit ausgespült oder auf dem Haar belassen werden.

Als Wirkstoffe zur Verbesserung der Haarstruktur haben sich kationische Tenside, insbesondere quaternäre Ammoniumverbindungen wie beispielsweise Distearyldimethylammoniumchlorid (DSDMAC) alleine oder in Kombination mit verschiedenen wachsartigen Zusätzen, wie Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen oder Fettsäureestern bewährt [Parf.Kosm. 56, 157 (1975)].

Von Nachteil ist hierbei jedoch, daß die genannten Kationtenside eine unzureichende biologische Abbaubarkeit aufweisen und somit bei Eintragung in Oberflächengewässer im Laufe der Zeit die Funktionsfähigkeit aquatischer Lebensgemeinschaften beeinträchtigen können.

Aus der Deutschen Patentanmeldung DE 35 27 974 Al sind darüber hinaus Ester des Betains mit Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglycolethern für den Einsatz in sauren Haarpflegemitteln bekannt. Die Betainester weisen zwar eine hohe ökotoxikologische Verträglichkeit auf, sind jedoch im Hinblick auf Kämmbarkeitsverbesserung, Antistatik, Griff und Ausspülverhalten unbefriedigend und zudem im sauren Bereich nicht hydrolysestabil.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, neue saure Haarpflegemittel zu entwickeln, die frei von den geschilderten Nachteilen sind.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind saure Haarpflegemittel enthaltend quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze der Formel (I)

in der

- R¹CO für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung,
- [Z] für eine Ethylen-, Propylen- oder Isopropylen-Gruppe und
- X für Chlorid, Bromid, Sulfat, Methosulfat oder Phosphat steht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Mittel die Trocken- und Naßkämmbarkeit von Haaren auf bis zu 20 % des Ausgangswertes vermindern können und eine elektrostatische Aufladung beim Trockenkämmen nahezu vollständig unterdrücken. Die Produkte verleihen dem Haar einen weichen Griff und lassen sich leicht wieder ausspülen. Im Gegensatz zu den gängigen Produkten des Marktes sind sie sowohl aerob

- 4 -

als auch anaerob vollständig biologisch abbaubar und zeichnen sich durch eine unerwartet geringe akute bzw. chronische Toxizität gegenüber aquatischen Lebensgemeinschaften aus. Des
weiteren sind sie sowohl im alkalischen als auch sauren pHBereich außerordentlich hydrolyse- und lagerstabil.

Quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Triethanolamin aus, das mit Fettsäuren verestert und anschließend mit Dimethylsulfat quaterniert wird. Die Verwendung derartiger Stoffe als Avivagemittel für Textilien ist beispielsweise aus der Europäischen Patentanmeldung EP 0 370 675 A2 bekannt.

Typische Beispiele für quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze sind Difettsäureester von Triethanolamin, Tripropanolamin und Tri-i-propanolamin mit Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure,
Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure, die mit Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Dimethylphosphat quaterniert worden
sind. Mittel mit besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften weisen einen Gehalt von quaternierten
Fettsäuretrialkanolaminester-Salzen der Formel (I) auf, in
der R¹CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,
[Z] für eine Ethylengruppe und X für Methosulfat steht.

Wie in der Fettchemie üblich, können zur Herstellung der quaternierten Fettsäuretrialkanolaminester-Salze auch technische Fettsäureschnitte eingesetzt werden, wie sie bei der ≒-

Druckspaltung von Fetten und Ölen, beispielsweise Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl oder Rindertalg anfallen. Bevorzugt sind quaternierte Estersalze, deren Fettsäurekomponente sich von Fettsäuren mit 12 bis 18, vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen ableitet. Als besonders vorteilhaft haben sich darüberhinaus quaternierte Estersalze erwiesen, die auf Basis von technischer Elaidinsäure, d. h. einer Octadecen-9-säure mit einem Gehalt an trans-ständigen Doppelbindungen von 35 bis 95, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können die Estersalze der Formel (I) in Mengen von 0,1 bis 25, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.

Der pH-Wert der sauren Haarpflegemittel kann im Bereich von 2 bis 5, vorzugsweise 2,5 bis 4,5 liegen. Er kann beispiels-weise mit Hilfe von Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure, Salzsäure, Phosphorsäure oder Betainhydrochlorid eingestellt werden.

Obschon die Mittel auch als saure Lösungen oder Suspensionen der quaternierten Fettsäuretrialkanolaminester-Salze in Wasser auf den Markt gebracht werden können, enthalten sie bevorzugt weitere, in kosmetischen Mitteln übliche Bestandteile, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettalkoholpolyglycolether, Fettsäureester, Konservierungsmittel, Vitamine und Wachse.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der Fettsäuretrialkanolaminester-Salze der Formel (I) zur Herstellung von Haarpflegemitteln, wie beispielsweise -6-

Haarspülungen, Haarpflegeemulsionen, Haarkuren, Aerosolschäumen und Fönlotionen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken. - 7 -

<u>Beispiele</u>

I. Eingesetzte quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze

- A1) $R^{1}CO = C_{16/18}$ -Acylrest, Basis Talgfettsäure
- A2) $R^{1}CO = C_{16/18}$ -Acylrest, Basis Palmfettsäure
- A3) R¹CO = C_{16/18}-Acylrest,

 Basis technische Elaidinsäure:

 40 Gew.-% trans-Octadecen-9-säure

 60 Gew.-% cis-Octadecen-9-säure

II. Eingesetzte Rezepturen

Tab.1: Haarpflegemittel-Rezepturen

Komponenten	Rezeptur				
Gew%	A	В	С	D	E
A1 A2 A3 Dehyquart DAM Emulgade 1000 NI Kathon CG	- - - 4,0 0,07	- - 1,3 4,0 0,07	1,2 - - - 4,0 0,07	- 1,2 - - 4,0 0,07	- 1,2 - 4,0 0,07
Wasser pH-Wert			ad 10	0	

Legende:

Dehyquart(R) DAM = Distearyldimethylammoniumchlorid

Emulgade (R) 1000 NI = $C_{16/18}$ -Fettalkohol/

C_{16/18}-Fettalkohol-20EO-Addukt

(Gewichtsverhältnis 1 : 1)

Kathon(R) CG = Konservierungsmittel

Die Rezepturen C, D und E sind erfindungsgemäß, die Rezepturen A und B dienen dem Vergleich.

III. Anwendungstechnische Beispiele

a) Trockenkämmbarkeit/Elektrostatische Aufladung

Die elektrostatische Aufladung wurde parallel mit der Trockenkämmbarkeit unter Zulassung der elektrostatischen Aufladung untersucht. Es wurde eine relative Luftfeuchtigkeit von 20 % eingestellt. Die Konditionierungszeit betrug 12 h bei 30°C. Die Messung erfolgte über den Ladungsabgriff an einem doppelten Faraday-Käfig nach Ausführung von 10 Kämmungen. Der Fehler bei den Messungen betrug im Mittel 2,5 %, die statistische Sicherheit lag bei mindestens 99,9 %. Die Ergebnisse der Kämmarbeiten sind in Tab.2 und 3 zusammengefaßt.

b) <u>Naßkämmbarkeit</u>

Die Naßkämmbarkeit wurde an braunem Haar (Alkinco #6634, Strähnenlänge 12 cm, Strähnenmasse 1 g) untersucht. Nach der Nullmessung wurden die Strähnen mit 100 ml der Formulierungen A bis E getränkt. Nach einer Einwirkzeit von 5 min wurden die Strähnen 1 min unter fließendem Wasser (1 l/min, 38°C) ausgespült. Die Strähnen wurden erneut vermessen und mit der Nullmessung verglichen. Der Fehler bei den Messungen betrug im Mittel 2 %, die statistische Sicherheit lag bei mindestens 99 %. Die Ergebnisse sind in Tab.4 zusammengefaßt.

Eine ausführliche Beschreibung der Meßmethoden befindet sich in J.Soc.Cosm.Chem., 24, 782 (1973.

Tab.2: Trockenkämmbarkeit

Bsp.	Rezeptur	Trockenkämmbarkeit [mJ]		
:		vorher nachher		
1	C	4,5	0,8	
2	D	4,0	0,7	
3	E	4,1	1,2	
V1	A	5,3	3,1	
V2	B	3,6		

Tab.3: Elektrostatische Aufladung

Bsp.	Rezeptur	Elstat. Aufladung [V]		
		vorher	nachher	
4	C	1,8	-0,2	
5	D	2,1	-0,2	
6	E	2,2	-0,1	
V2	A	2,5	1,2	
V3	B		-0,2	

Tab.4: Naßkämmbarkeit

Bsp.	Rezeptur	Naßkämmbarkeit [mJ]		
		vorher	nachher	
7	С	24,0	7,3	
8	D	23,6	4,5	
9	E	20,9	4,9	
V5	A	27,4	18,5	
V6	В	23,7	3,8	

<u>Patentansprüche</u>

 Saure Haarpflegemittel enthaltend quaternierte FettsäuretrialkanolaminesterSalze der Formel (I)

in der

- R1CO für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung,
- [Z] für eine Ethylen-, Propylen- oder Isopropylen-Gruppe und
- X für Chlorid, Bromid, Sulfat, Methosulfat oder Phosphat

steht.

- Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen steht.
- Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß [Z] für eine Ethylengruppe steht.

- 4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß X für Methosulfat steht.
- 5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Estersalze der Formel (I) in
 Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf die Mittel enthalten sind.
- 6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert 2 bis 5 beträgt.
- 7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls Fettalkohole,
 Fettalkoholpolyglycolether, Fettsäureester, Konservierungsmittel, Vitamine, Wachse sowie weitere übliche
 Kosmetikinhaltsstoffe enthalten sind.
- 8. Verwendung von quaternierten Fettsäuretrialkanolaminester-Salzen der Formel (I) zur Herstellung von Haarspülungen, Haarpflegeemulsionen, Haarkuren, Aerosolschäumen und Fönlotionen.



Internation plication No.

PCT/EP 92/02633

A. CLA	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
Int.Cl	Int.Cl. 5 A61K7/06					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
	DS SEARCHED					
	cumentation searched (classification system followed by	classification symbols)				
Int.Cl	. A61K					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched						
<u> </u>	ta base consulted during the international search (name o	of days have and subare practicable cearch to	erms used)			
Electronic da	ta base consulted during the international search (name of	t data base and, where placedable, acaien a	отша изоса)			
a poor	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
 7		propriets of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, or the relevant passages	Relevant to Claim 110.			
x	EP,A,O 309 052 (THE PROCTER & 29 March 1989	GAMBLE COMPANY)	1-8			
	see page 3 - page 6 see claim 12					
			1 4 0			
Х	EP,A,O 284 036 (HOECHST AKTI 28 September 1988	ENGESELLSCHAFT)	1-4,8			
	see the whole document					
Y	EP,A,O 252 441		1-8			
	(HENKELKOMMANDITGESELLSCHAFT 13 January 1988	AUF ARTIEN)	,			
	see the whole document					
	\	-/				
	-					
Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	-			
Special	categories of cited documents: ant defining the general state of the art which is not considered	"T" later document published after the inte- date and not in conflict with the appli- the principle or theory underlying the	cation but cited to understand			
to be of	particular relevance	"X" document of particular relevance; the	claimed invention cannot be			
"L" docume	considered novel or cannot be considered to involve an inventive					
special "O" docume	cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination					
"P" docume	means being obvious to a person skilled in the art					
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	rch report			
	uary 1993 (28.01.93)	16 February 1993 (16.02	2.93)			
Name and n	Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer					
Europe	an Patent Office					
Facsimile N	o	Telephone No.				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 92/02633

C (Continuati	ion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
Y	EP,A,0 299 787 (KAO CORPORATION) 18 January 1989 see compound IIIa, page 3 see page 4, line 1 - line 13	1-8
A	EP,A,O 367 939 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 16 May 1990 see the whole document	
ŀ		. ,
	• · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	·
:		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9202633 SA 66496

This amnex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.

The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

28/01/93

Patent document cited in search report	Publication date		nt family Publicat nber(s) date	
EP-A-0309052	29-03-89	AU-A- DE-A- JP-A-	2243488 3876196 1162872	23-03-89 07-01-93 27-06-89
EP-A-0284036	28-09-88	DE-A- JP-A-	3710064 63290853	06-10-88 28-11-88
EP-A-0252441	13-01-88	DE-A- DE-A- JP-A- US-A-	3623215 3774195 63023846 4874554	21-01-88 05-12-91 01-02-88 17-10-89
EP-A-0299787	18-01-89	JP-A- JP-A- US-A-	1026788 1061571 4885102	30-01-89 08-03-89 05-12-89
EP-A-0367939	16-05-90	DE-A- AU-B- AU-A- WO-A- JP-T-	3837860 614434 4313089 9004959 3502332	10-05-90 29-08-91 28-05-90 17-05-90 30-05-91

Internationales Aktenzeichen

/EP

/EP 92/02633

I. KLASS	EFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei meh	reren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)	5
	Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nation	alen Klassifikation und der IPC	,
Int.K	1. 5 A61K7/06		
-			
II. RECH	ERCHIERTE SACHGEBIETE		
	Recherchiert	er Mindestprüfstoff ⁷	
Klassifik	ationssytem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl	1. 5 A61K		
		•	
		off gehörende Veröffentlichungen, soweit diese	
	unter die recherch	ierten Sachgebiete fallen ⁸	
III. EINSC	CHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN 9		
Arto	Kennzeichnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich	unter Angabe der maßgeblichen Teile 12	Betr. Anspruch Nr.13
			
X	EP,A,O 309 052 (THE PROCTER	& GAMBLE	1-8
	COMPANY)		
	29. März 1989	•	
	siehe Seite 3 - Seite 6 siehe Anspruch 12		,
	Stelle Alispi dell' 12		
X	EP,A,O 284 036 (HOECHST		1-4,8
	AKTIENGESELLSCHAFT)		
	28. September 1988		
	siehe das ganze Dokument	•	
Y	EP,A,O 252 441		1-8
	(HENKELKOMMANDITGESELLSCHAFT	AUF AKTIEN)	
	13. Januar 1988		
	siehe das ganze Dokument		
	·	-/	
	ndere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10:		
A V	'eröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik efinlert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem is meldedatum oder dem Prioritätsdatum ve	nternationalen An- röffentlicht worden
	iteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem interna- ionalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	ist und mit der Anmeldung nicht kollidie Verständnis des der Erfindung zugrundel	egenden Prinzips
"L" V	eröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch	oder der ihr zugrundeliegenden Theorie a "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutu.	
fe	reifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröf- ntlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht ge-	te Erfindung kann nicht als neu oder auf keit beruhend betrachtet werden	
102 2.0	annten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem nderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutur te Erfindung kann nicht als auf erfinderis	
	eröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, ine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen	ruhend betrachtet werden, wenn die Veröf einer oder menreren anderen Veröffentilc	fentlichung mit
be	ezieht	gorie in Verbindung gebracht wird und di ginen Fachmann naheliegend ist	
tu	eröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeda- ım, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffent- cht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben	Patentfamilie ist
IV. BESC	HEINIGUNG		
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recher	
	28.JANUAR 1993	, U 19.	ÜZ. 33
Internation	ale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediens	teten
	EUROPAISCHES PATENTAMT	GAC G.	
	LUIVI RIDVIIID I RILII I RIIII		

III. EINSCH	LAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)	Betr. Anspruch Nr.
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	netr. Amprilea IVI
(EP,A,O 299 787 (KAO CORPORATION) 18. Januar 1989 Siehe Verbindung IIIa, Seite 3 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 13	1-8
•	EP,A,O 367 939 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 16. Mai 1990 siehe das ganze Dokument	1-8

Facublett PCT/ISA/210 (Zasatzbagen) (James 1985)

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9202633 SA 66496

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten

Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28/01/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		ied(er) der atfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0309052	29-03-89	AU-A- DE-A- JP-A-	2243488 3876196 1162872	23-03-89 07-01-93 27-06-89
EP-A-0284036	28-09-88	DE-A- JP-A-	3710064 63290853	06-10-88 28-11-88
EP-A-0252441	13-01-88	DE-A- DE-A- JP-A- US-A-	3623215 3774195 63023846 4874554	21-01-88 05-12-91 01-02-88 17-10-89
EP-A-0299787	18-01-89	JP-A- JP-A- US-A-	1026788 1061571 4885102	30-01-89 08-03-89 05-12-89
EP-A-0367939	16-05-90	-A-B- -B-UA -A-UA -A-OW -A-JP-T-	3837860 614434 4313089 9004959 3502332	10-05-90 29-08-91 28-05-90 17-05-90 30-05-91

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.